

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

986 U.S. PTO
09/1870257
05/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月30日

出願番号
Application Number:

特願2000-261780

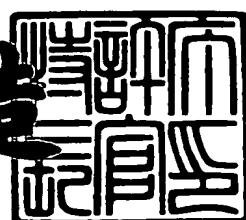
出願人
Applicant(s):

松本 功
三井物産株式会社

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3001604

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0417MI01

【提出日】 平成12年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号

【氏名】 松本 功

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号

【氏名又は名称】 松本 功

【特許出願人】

【識別番号】 000005913

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

【氏名又は名称】 三井物産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104581

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049456

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用ペースト式薄型電極及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元構造を有する導電性電極基体に活物質粉末もしくは準活物質粉末を主とする粉末が充填または塗着された薄型電極であって、該導電性電極基体が、

(a) 中空で無数の凹凸部を有し、
(b) 該凹凸部で三次元化された該導電性電極基体の厚さが電極にほぼ近い厚さである薄膜状の耐電解液性金属板であり、
(c) 一つの凸部もしくは凸部群または一つの凹部もしくは凹部群に対する最近接凹凸部または最近接凹凸部群のうち半数以上が凹部もしくは凹部群または凸部もしくは凸部群であり、
(d) 該凹凸部の壁が該導電性電極基体の厚さ方向に歪曲し、先端に至るにつれ強く一方向に傾斜していること

を特徴とする電池用ペースト式薄型電極。

【請求項2】 該導電性電極基体と充填または塗着された活物質粉末または準活物質粉末の大半の粒子との最短距離が $150\mu\text{m}$ 以下に保たれていることを特徴とする請求項1記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項3】 金属を主成分とする該導電性電極基体の大部分の表面が微細な凹凸を無数に有する粗面であることを特徴とする請求項1乃至請求項2に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項4】 ニッケルを主成分とする該導電性電極基体がその大部分の表面にコバルト、カルシウム、チタン、銀、イットリウム、ランタニド、炭素及び/またはこれらの酸化物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の物質が配されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項5】 該導電性電極基体における該凹凸部の先端部附近が、最先端部に至るほど肉厚が薄く、少なくとも半数以上の最先端部には孔を有する請求項1乃至請求項3に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項6】 該導電性電極基体における殆どの凹凸部の配置パターンが電極の長さ方向に対して30度～60度の範囲の角度であり、多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列とがほぼ平行して、交互に設けられている請求項1に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項7】 該凹凸部における個々の凹凸形状が中空の円錐、三角錐、四角錐、六角錐または八角錐であることを特徴とする請求項1に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項8】 該導電性電極基体における一方向に傾斜している凸部と凹部の先端がそれぞれ隣接する凸部間または凹部間の隙間を包むように傾いで曲げられている請求項1に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項9】 電極の表面が耐電解液性の合成樹脂の微粉末で被覆されている請求項1に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項10】 漏巻状に構成されている該電極における導電性電極基体の凹凸部の一方向への傾斜が捲回方向とほぼ垂直方向であることを特徴とする請求項1に記載の電池用ペースト式薄型電極。

【請求項11】 三次元構造を有する導電性電極基体であつて、
 (a) 長尺方向に沿った少なくとも両端の所望の幅の凹凸加工されていない部分を除いて凹凸加工され、
 (b) 該凹凸加工により中空で無数の凹凸部を有し、
 (c) 該凹凸部で三次元化された導電性電極基体の厚さが最終電極の厚さの0.5～2.0倍である薄膜状の耐電解液性金属板であり、
 (d) 一つの凸部もしくは凸部群または一つの凹部もしくは凹部群に対する最近接凹凸部または最近接凹凸部群のうち半数以上が凹部もしくは凹部群または凸部もしくは凸部群である

フープ状の導電性電極基体に、主に凹凸部の中空部に活物質または準活物質を主とする混合粉末のペースト状粉末を充填もしくは塗布し、充填もしくは塗布された該導電性電極基体を圧延ロール間で加圧成形した後、所望のサイズに切断して加工することを特徴とする電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項12】 該導電性電極基体が、凹凸加工を施して上下が噛み合せられる

金型間もしくは同様な加工を施したローラー間を通して凹凸加工されたもので、長尺方向に対して30度～60度の範囲内の角度で多数の凹部または凹部群の列と多数の凸部または凸部群の列が、ほぼ一定間隔で平行して、交互に設けられている請求項10に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項13】 該導電性電極基体が、その両表面の近傍が一方向に押し曲げられたものであることを特徴とする請求項12に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項14】 圧延ロール間での加圧成形が少なくとも2回の加圧操作を施すものであって、先の加圧が直径の小さいローラー間で電極の進行方向と逆方向に比較的高速且つ低圧で加圧を施すものであり、後の加圧が先より直径の大きいローラー間で先より低速且つ高圧で加圧を施すものであることを特徴とする請求項10に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項15】 活物質または準活物質が充填または塗布充填された電極をドクターナイフもしくはブラシ状のもので表面を擦りながら軽く加圧した後に加圧形成することを特徴とする請求項10に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項16】 所望のサイズに切断後に、合成樹脂の微粉末を分散させた液中に該電極を浸漬したまたは該液を電極表面に噴霧して、該合成樹脂の微粉末を薄く電極に被覆することを特徴とする請求項10に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【請求項17】 該合成樹脂が、フッ素樹脂、ポリスルファン樹脂もしくはそれらを主材料とする共重合体であることを特徴とする請求項16に記載の電池用ペースト式薄型電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池、特に二次電池用ペースト式薄型電極についての低コスト化と高率放電特性およびサイクル寿命の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、電池、とくに二次電池用電極として、主に工業化されている電極のタイプは、大別すると、二次元的な芯材の両側に金属粉末を焼結した高多孔度の三次元の基体中に活物質などを充填する焼結式と、焼結基体を使用しないで各種の二次元的芯材や金属の袋や筒に、活物質などの粉末を塗着または充填して一体化する非焼結式とに分類される。

【0003】

一般的に、前者は、焼結基体に用いる金属量が多いことから、電子伝導性（高率充放電特性）に優れ、機械的な強度と活物質の保持性にも優れて長寿命である反面、活物質充填量が小さいためにエネルギー密度が小さく、電極が重いという欠点をも併せ持っている。

【0004】

これに対して、代表的な非焼結式は、安価で製造の簡単な芯材に活物質粉末などを塗着一体化しているだけなので、安価でエネルギー密度が大きく且つ軽量である反面、電極全体の集電能力に劣り、機械的強度と活物質などの保持性にも劣る問題を有している。

【0005】

この問題は、充放電を何回も繰り返す二次電池では大きな問題であり、電池系により種々の工夫がなされている。したがって、非焼結式には方式が多く、活物質粉末などを導電材や結着剤と溶液とで練合し、得られたペーストやスラリーを一次元的な種々の形状の芯材に塗着する方式であるペースト式もしくは塗着式、又は、無数の微孔を有する金属の袋や筒に活物質粉末などを詰め込む方式であるポケット式もしくはクラッド式に代表される。

【0006】

前者の方式である非焼結式電極の例としては、アルカリ蓄電池のカドミウム負極、金属水素化物負極、リチウムイオン電池の正負極、さらに鉛電池の正負極が挙げられる。後者的方式である非焼結式電極は、例として、アルカリ蓄電池のニッケル正極の一部やある種の鉛電池に使用されている。なお、ここに記載した電極の芯材には、パンチングメタル、金属のスクリーン、エクスパンデッドメタル

及び金属の格子などが、電池系や目的に応じて使い分けられている。

【0007】

しかし、最近は、分類上さらに別の非焼結式に属するものとして、U.S.P. 4, 251,603に提案されているような三次元的な広がりを持つ発泡状ニッケル多孔基体やニッケル纖維基体に活物質粉末などのペーストを高密度に充填する電極が使用され始めた（以下、3DM式と略称する）。しかし、このタイプの電極は、高容量、高信頼性を有するが、基体に使用する金属量が少ないとから、焼結式と比較すると高容量化と軽量化がはかれる反面、機械的強度が弱く、基体内の孔径が大きいことから電極全体の電子伝導度が劣るという技術課題を有し、さらに、基体のコストが高くつくという課題も有している。

【0008】

ここで、本願発明は、上記3DM方式に用いる三次元的な基体の改良に関するものであるため、具体的な従来技術の説明の都合上、上記のほぼすべての電極方式が用途により使い分けられているアルカリ蓄電池用ニッケル正極について、その応用例である小型の円筒密閉形ニッケル・水素蓄電池を探り上げて説明する。

【0009】

アルカリ蓄電池用ニッケル正極は、第二次世界大戦時にドイツで開発された焼結式電極が高性能を有し堅牢でもあることから、それまでの非焼結式電極、すなわちポケット式電極などに代わり、高性能および高信頼性を要望される角形のNi/Cd電池に焼結式電極が用いられ始めた。負極においても、同様な焼結式への変化が起きた。ついで開発された円筒密閉形Ni/Cd電池の電極としては、薄い電極への加工が容易なこと也有り、焼結式の正・負電極が主流を占めるに至った。このニカド電池（Ni/Cd電池）で代表された小型の円筒密閉式電池は、1980年代の始めから我国で著しい成長を遂げるカムコーダやCD等のポータブル小型電子機器用電源として、飛躍的な成長を遂げた。しかし、1990年代に入ってからは、新型のニッケル・水素蓄電池（Ni/MH電池）とリチウムイオン電池が、相次いで実用化され、ニカド電池の市場に参入し始めた。また、新しい市場としてみると、最近は、移動用電源つまり電気自動車（EV）、ハイブリッド車（HEV）や電動アシスト自転車等の用途が新たに成長し始めたが

、それらの電源として、主にNi/MH電池が用いられ始めている。上記の、Ni/Cd電池と、最近、成長の著しいNi/MH電池の正極にはニッケル正極が使用され、焼結式と3DM式の両者が、用途別に使い分けられているのが現状である。

【0010】

このニッケル正極の構造は、非焼結式のポケット式電極が先に述べたように活物質粉末が抜けにくい程度の微細孔を無数に設けた耐液性の金属製袋に活物質粉末などを詰め込んだ構造であるのに対し、焼結式では、ニッケルの微粉末を芯材と共に高温で焼結してニッケル粒塊を繋げた状態の焼結基体の空間部に、活物質の塩溶液を含浸し、ついで活物質に転化させる工程で、活物質が基体内の空間部に充填された構造を探っている。当然、この場合の活物質は粉末状ではない。

【0011】

また、1981年になり、ポケット式と異なる別の非焼結の3DM式が、1981年のECS Fall Meeting(Detroit) Abstract No.10に発泡ニッケルを使用したニッケル正極として報告された。この電極は、高多孔度で孔径の大きい発泡状ニッケル多孔体を基体とし、その中に活物質粉末等を充填した構造である。

【0012】

この発泡状ニッケルを基体に使用することにより、高容量で軽量のニッケル正極が実現されたが、高率放電用途に対しては、内部の球状の空間径が小さいものでも約300μmと大きいことから活物質全体の反応性に劣り、また高価格であるという問題点を有している。そのため、高率放電特性に優れる焼結式ニッケル正極を用いる電池が、ハイパワーを要望する用途には、依然として主流を占めている。

【0013】

ところが、この用途においても焼結式電極の短所、つまりエネルギー密度が小さく、且つ重いこと、および非焼結式と異なり製法過程で硝酸根が混入することから自己放電が大きいことなどが、用途の広がりに応じて実用上問題化しつつあり、ペースト式（または塗着式）電極の導入が望まれている。なお、この用途では高率放電を必要とするので、一般に、電極は対向面積を増加させた薄型電極が

使用されが、電極の芯材や基体の使用面積が増大する。したがって、低コストの二次元的芯材や三次元的基体がとくに必要とされ、また、移動用電源などでは軽量であることも前提条件である。

【0014】

そこで、ペースト式の一種である3DM式などの高価な発泡ニッケルなどに変わる新しい構成方法または三次元的な基体として、

パンチングメタルなどの孔あき芯材に、活物質粉末などを塗着した極めて薄い電極を、複数枚重ね合わせて一枚の電極とする。

パンチングメタルなどの孔あき芯材に、無数の毛状や細管の金属をつける。（U S P 5,840,444）

金属板に、多数の板面の厚さ方向のバリを設ける。（U S P 5,543,250）

金属板を波形に加工し三次元化する。必要に応じて、波形の凹凸の先端にバリつきの孔を設け、立体化を補足する。（U S P 5,824,435）

などが、提案されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の（1）から（4）の構成方法または基体により、問題がすべて解決したわけではない。（1）においては、充放電による活物質の膨張収縮に起因する各々の薄い電極間の剥離が、基本的には防止できない問題点が残る。 （2）においては、毛状や細管状の金属纖維とベースの金属板との結合強度不足や基体自体が均一な孔を持たないことからペーストの充填に均一性がない等の特性的な点の他に、コストが従来の基体よりかえって高くつくという問題点がある。（3）においては、基本的に三次元化が不足するため、活物質粉末などの保持性および充放電特性に問題点を有する。（4）においては、これらの問題点がかなり改善され、また低コストも期待できるが、通常の量産時に用いられるロール加圧工程を採用すると、波形方向に電極が伸張して所望の三次元的な基体形状が保ちにくいくこと、および、スパイラル状の電極に捲回する際や充放電の繰り返しにおいて、活物質が基体から剥離しやすいという課題が残されている。

【0016】

本発明は、上記の(4)の課題を解決するもので、焼結式と上記3DM式電極の長所と同等の性能を有し、さらに高率放電特性やサイクル寿命に優れ、且つ、軽量で低成本の電極とその製造法を提供することを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、アルカリ蓄電池などの電極において、

- (a) 中空で無数の凹凸部を設けた金属箔を導電性電極基体とてし、
- (b) 上記の電極基体が電極厚さとほぼ同等の厚さになるようにし、
- (c) 活物質などのペーストを充填した後のロール加圧操作による上記基体の一部または全体の二次元化を抑制すると共に、電極全体の集電能力を維持するため、上記の導電性電極基体の凹凸部をほぼ交互に配し、
- (d) 電極のスパイラル状の捲回操作やその後の充放電の繰り返しによる活物質粉末等の基体からの剥離を抑制し、活物質粉末等の保持性を高めるために、中空の凹凸部の壁を電極厚さ方向に歪曲させると共に該凹凸部とくに先端附近を一方に向かって傾斜させた形状にすること、

により上記の課題を解決したものであり、さらに、活物質基体から最も遠い活物質粉末粒子でも、その導電性電極基体までの最短距離を $150\mu\text{m}$ 以内に保持することにより、活物質粉末の充放電反応、とくに高率放電反応をより高めたものである。

【0018】

本発明は、特にニッケル正極に限定されるものではないが、アルカリ蓄電池用のニッケル正極、とくに電極厚さが $500\mu\text{m}$ 以下の薄型のニッケル正極に用いた場合には、焼結やメッキを施すことなしに、機械的な操作だけで加工できる安価な、軽量の導電性電極基体を用いた電極が得られ、充放電特性にも優れ、活物質粉末などの保持性にも優れることから、安価且つ軽量で、高率放電特性に優れ、長寿命の円筒密閉形および角形ニッケル・水素蓄電池(Ni/MH電池)を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、図を参照しながら実施の形態について、水酸化ニッケル粉末が主材料である電極厚さ500μm以下のニッケル正極1と、水素吸蔵合金粉末を主材料であり、正極より遙かに薄い電極厚さである合金負極2とを、ポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布よりなるセパレータ3を介して捲回して得られる電極群を、円筒の金属ケースに挿入し、ついでアルカリ電解液を注液後封口して円筒密閉形ニッケル・水素蓄電池を例示として説明する。

【0020】

ここで、正極には、肉厚20～50μmのニッケル製フォイルを、上下の金型とも無数の凹凸をほぼ交互に設け且つ噛み合せが可能な金型間で加圧加工して三次元化した導電性電極基体9に、主材料のペースト10を充填し、乾燥後に加圧して得られた電極を採用した。

【0021】

ほぼ電極の厚さにまで立体化した上記基体の三次元構造、とくに中空の凹凸の先端部に至るにつれ強く一方向に折れ曲がり、空間部を包むようにした構造により、集電性に優れ且つ活物質等の粉末の保持性が焼結式や3DM式に劣らない構造である結果、充放電特性に優れる長寿命の電極を得ることができた。また、この基体は凹凸状にかみ合う金型間を通すだけで作製できるので製造が容易なために安価であり、スパイラルに電極を捲回する際にも電極が折れることもなかった。その結果として、加工が簡単で、高性能で安価な信頼性の高いNi/MH電池が得られた。

【0022】

なお、合金負極は、正極の約1/2の厚さのため集電性能が改善されているので、ある程度の高率放電に耐えるので10C程度の放電では問題がないが、一層の高率放電が必要な場合は、合金負極にも本願の三次元的ニッケル製電極基体を採用することが好ましい。

【0023】

また、ここでは、先に述べたように、説明の都合上Ni/MH電池について説明をしているが、高率放電を必要とするNi/Cd電池やLi二次電池の電極にも、本願は同様に適応できる。

【0024】

図1に、本発明のニッケル正極1の図2におけるA-A断面図を示す。9は三次元のニッケル製基体を構成するニッケル金属部、10はこの基体に充填された水酸化ニッケル粉末を主とする混合粉末、11は空間部である。ニッケル箔を加工した三次元基体の凸部Bと凹部Cの壁は歪曲を有しながら一方向に傾斜し、それぞれの先端部はニッケルの肉厚が薄くなっている。この歪曲と先端の傾斜は、活物質粉末などの充填物の基体からの剥離を抑制するものである。また、先端部の傾斜は、電極の鬱となって対極と微小短絡を起こすことがなく、ニッケル基体から最も遠い活物質粉末粒子（図中のM附近）の電極基体までの最短距離を、曲げない場合（M'附近）より短くする効果、つまり電極全体の集電能力を高める効果も併せ持っている。ニッケル正極の場合は、汎用の活物質粉末などを用いると集電用の導電性電極基体との距離が150μmより離れると高率放電時の電圧及び活物質利用率の若干の低下をきたすので、上記M' と最近接する基体の距離は150μm以内になるように凹凸部の大きさとそのピッチが決定されることが好ましい。

【0025】

図2は、図1のような構造を有するニッケル正極1の全体図で、厚さは500μm以下の薄型ニッケル正極である。

【0026】

図3は、図2の薄型ニッケル正極と、従来と同様なパンチングメタルにMmNi5系の水素吸蔵合金粉末を塗着した薄型合金負極とを組み合わせた、AAサイズの円筒密閉形Ni/MH電池の概略図である。各電池構成部品に関しては、基本的に、従来の電池構造と同様である。

【0027】

また、本発明における導電性電極基体は、導電性を有し、凹凸とその壁の歪曲及び傾斜の加工が活物質粉末の充填後に可能であれば良く、特に限定されるものではないが、現在各種の電池用電極に使用されているニッケル、銅、アルミニウム、鉛及びこれらを主成分とする合金からなる群から選ばれた少なくとも一種類以上のものを導電性電極基体の材料としたものが好適に用いられる。

【0028】

本発明における導電性電極基体の凹凸部で三次元化された導電性電極基体の厚さは、活物質粉末もしくは準活物質粉末を主とする粉末が充填または塗着された後に加圧加工された電極である最終電極にほぼ近い厚さであり、具体的には上記の導電性電極基体の厚さが、最終電極の厚さに対して0.5～2.0倍であることが好ましい。上記の導電性電極基体の厚さは最終電極の厚さに対して0.5倍以下である場合には、高率放電特性が若干低下し、活物質粉末や準活物質粉末と導電性電極基体との接触面積が低下するために活物質粉末などが脱落しやすくなるために好ましくない。また、上記の導電性電極基体の厚さが最終電極の厚さに対して2.0倍以上である場合には、凹凸加工がし難くなるために好ましくない。特に、本発明をニッケル正極に用いる場合には、導電性電極基体の厚さは最終電極の厚さに対して1.0～2.0倍であることが好ましい。

【0029】

本発明における導電性電極基体の中空で無数の凹凸部は、凹部及び凸部の1つをそれぞれ3次元形状体と見た場合に、凹部形状体及び凸部形状体が導電性電極基体を構成する材料で充填されておらず、内壁面を有する形状である凹部及び凸部を表すものである。

【0030】

本発明における準活物質は、活物質を吸収及び放出する物質である。吸収及び放出される活物質は、結果的に活物質として放出されれば良く、準活物質中に活物質として含まれても、活物質と他の物質の化合物として含まれても良い。

【0031】

本発明における活物質粉末もしくは準活物質粉末を主材料とする粉末の充填又は塗着は、特に限定されるものではないが、公知の方法により充填又は塗着することができる。

【0032】

本発明の導電性電極基体における凹凸部の凹部及び凸部は、特に限定されるものではないが、中空の円錐状をしていてもよく、中空の三角錐、四角錐や六角錐形状などの多角錐形状であっても良い。凹部と凸部のそれぞれの先端は孔が開い

いても、閉じていても良いが、孔があいていたほうが高率放電が得られやすいために好ましい。

【0033】

本発明における導電性電極基体の一つの該凸部もしくは該凸部群（凹部もしくは凹部群）に最近接する凹凸部または凹凸部群は、半数以上が凹部または凹部群（凸部または凸部群）である。これは加圧加工時の不均一な電極の伸長を抑制し、電極内で均一な三次元基体を形成するためである。

【0034】

本発明の導電性電極基体における凹凸部の壁の歪曲及び傾斜は、小径の2対のローラーによる予備加圧と大径の2対のローラーによる最終電極形成のための加圧とからなる圧延ロール加工により形成することができる。この圧延ロール加工が活物質もしくは準活物質が充填または塗着された導電性電極基体に施されることにより、凹凸部の壁が該導電性電極基体の厚さ方向に歪曲し、先端に至るにつれ強く一方向に傾斜される。活物質粉末などの充填前の基体の厚さを十分厚くし、活物質粉末などが図7の部分拡大図に示したように、基体の凹凸部の先端が露出するように充填されている場合には、予め基体だけの両表面を軽く一方向に曲がるように潰しておいてもよい。また、上記圧延ロール加工において、予備加圧をドクターナイフまたはゴム製ヘラを備えたスリット間を通すことや、回転ブラシで擦ることによって行ってもよく、導電性電極基体の立体化が大きい場合には予備加圧を省略しても図1のD部に示すような一方向への凹凸部の傾斜特に先端部の強い傾斜が構成できる。

【0035】

最終電極は、電極加工後にフッ素樹脂製微粉末などでコートすることが好ましい。これは、活物質粉末などの脱落を防ぐほかに、導電性電極基体の凹凸部の先端が巻のように電極からはみ出し、セパレーターを突き破ることを防ぐためである。したがって、電極の被服に用いられる合成樹脂の種類としては、フッ素樹脂に限らず、ポリスルフォン樹脂もしくはこれらを主材料とする共重合体などの耐電解液性を有し且つ結着性を有する樹脂が適用できる。

【0036】

なお、本発明における電池用ペースト式薄型電極が渦巻状電極に加工された場合は、導電性電極基体の凹凸部の先端が充放電の繰り返しによる電極伸長のために巻となることを防ぐため、捲回方向と直角方向に傾斜していることが好ましい。

【0037】

【実施例】

次に、本発明の具体例について説明する。

【0038】

(実施例1)

厚さ30μmのフープ状ニッケル箔を、円錐状の凹凸を設けた金型間（ローラー間でも良い）を通し、第4図のニッケル製電極基体9に無数の微小な中空の煙突状凹凸を設けた導電性電極基体を作製した。第4図におけるニッケル製電極基体9の凹凸部のパターンの種類として可能なものとして、ニッケル製電極基体の部分拡大図である第5図(a), (b)の2例を例示すが、第5図中のBとCはそれぞれ凸部と凹部を示すものである。第5図(a)における凸部(凹部)に最近接するのは全て凹部(凸部)であり、(b)では凸部(凹部)と最近接する6個の内4個が凹部(凸部)である。本実施例では第5図(a)のパターンを採用した。(a)における凸部(凹部)に最近接するのは全て凹部(凸部)であり、中空円錐の直径は根元で60~80μm、先端は35~45μmであり、凹凸を設けた上下2枚の平板金型で強く加工して後者の肉厚を薄くし、大半の最先端は孔が開いている状態にした。その凹凸部により立体化された基体の厚さは600μmとし最終電極厚さより150μm程度厚くした。凸凹間のピッチ(または凹凹間のピッチ)は、フープの長尺方向およびその直角方向とも150~250μmとした。電極基体の長尺方向に対する凸部(凹部)の列の角度(m)は約45度である。また、12は、この様な凹凸加工を施さない部分であり、一部を電極リードに使用した。12は、プレス時の電極伸張による活物質などの存在部分との歪を緩和する目的で、電極基体の長尺方向にわずかに波型加工を施した。

【0039】

第5図(a)のパターンに無数の微小な中空の煙突状凹凸が設けられたニッケ

ル製電極基体9に活物質粉末のペーストを充填した。活物質は、水酸化ニッケルが主であるが、ニッケルに対してコバルトが約1wt%、亜鉛が約3wt%を固溶させた、粒子の直径が約10μmである球状粉末の活物質粉末を使用した。この活物質粉末を、カルボキシメチルセルローズ約1wt%、ポリビニールアルコール約0.1wt%を溶解した溶液とペーストにし、さらに酸化コバルト(CoO)と酸化亜鉛を水酸化ニッケルに対してそれぞれ約3wt%と約2wt%添加して、最終のペーストとした。この活物質の混合粉末ペーストをニッケル製電極基体9に充填し、ついでほぼ乾燥した状態を、図5の部分拡大図に示す。

【0040】

次に、活物質の混合粉末ペーストが充填され、乾燥したニッケル製電極基体を比較的高速回転をしている図6のS, S'に示す直径約30mmの2対のローラー間に通して、表面を擦りながら、回転数が10回転/秒で軽く加圧した後、N, N'に示す直径約500mmのローラー間で回転速度が50~100mm/秒で強く加圧して厚さ400μmまで加圧した。このニッケル正極中、ニッケル基体はわずか3v01%を占めるだけで、通常の3DM式の6~9v01%に比べると半分程度の金属量になっていることから、従来の最も軽量な3DM式より一層の軽量電極となった。

【0041】

この電極を、幅40mm、長さ130mmに切断した後、濃度約3wt%のフッ素樹脂微粉末の懸濁液に浸漬後乾燥してニッケル正極とし、厚さ200μm、幅40mm、長さ180mmのMmNi5系の水素吸蔵合金負極と組み合わせて、正極の理論容量1300mAhのAAサイズの円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。また、セパレータには、厚さ120μmのスルホン化ポリオレフィン樹脂繊維の不織布を採用し、電解液は約30wt%のKOH水溶液を用いた。

【0042】

なお、本実施例は、とくにニッケル正極の特性を明らかにする目的、つまり負極の特性に規制されることをできるだけ避けるため、通常の正負極の設計上の容量バランスを若干変えて、正極の理論容量に対し負極のそれは1.8倍と多くしたものと標準とした。因みに、汎用の電池のそれは1.3~1.6倍である。

【0043】

図8に、この電池10セルの高率放電特性の平均値を、qで示した。縦軸に示す放電電圧は、理論容量の50%放電時点での電圧を示した。

【0044】

(比較例1～3)

比較例1として、通常の平板間で加圧加工した電極基体、つまり本願発明のようにとくに凹凸部の先端を一方向に曲げる操作を施さない導電性電極基体を用いた以外は実施例1と同様に電池を作成し、放電特性を調べた結果を図8のpで示した。

【0045】

比較例2として、通常の発泡状ニッケル多孔体（商品名：セルメット、住友電工製）を導電性電極基体に用いた以外は実施例1と同様にして作成した電極である3DM式のニッケル正極を用いた以外は実施例1と同様に電池を作成した場合の結果を図8のoで示し。

【0046】

比較例3として、凸凹間のピッチが約2倍の400μmである導電性電極基体を用いたこと以外は実施例1と同様に電池を作成した場合の結果を図8のnで示した。

【0047】

この結果、本実施例の場合は、10C放電においても電圧が1V近くを有し最も優れていた。とくに、近接する凸凹間の距離を200μmにした効果が大きい。すなわち、この場合は、図1のM'に示した最も遠い活物質粉末粒子とも距離が70～100μmの範囲にあてはまっている。pの電池も優秀な特性を示したが、図9に示したように、1C放電と1C充電（放電容量の110%充電）を20℃で繰り返すサイクル寿命試験では、本願の電池が700サイクルでも容量低下が少ないのでに対し、500サイクルで大きく容量劣化を示した。この場合は、両電池とも10セルで試験したが、図9には、そのうちの上下の特性を示した2セルづつを除去し、残りの中間特性を示した6セルの平均値を用いた。因みに、pにおける電池は、10セルの内2セルが100サイクル前後で短絡を起こした

。凹凸先端部の曲がりによる効果が極めて大きい。

【0048】

すなわち、本願による基体の構造を採用すれば、活物質などの粉末の保持性が改良されるため、サイクル寿命に優れ、微小短絡などが生じにくい（信頼性が高い）。

【0049】

また、本実施例における合金負極の芯材も、本願のニッケル製電極基体を採用すれば、図8および図9における q の特性は若干向上した。すなわち、薄型の合金負極にも同様な効果を有することがわかった。さらに、高率放電が要求されるLi二次電池にも同様な原理から、同様な効果が期待できる。

【0050】

（実施例2）

ニッケル箔の凹凸加工のパターンとして図4の部分拡大図（b）のパターンを施したものを導電性電極基体として用いた以外は、実施例1と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。この場合も凹部を超えて隣接する凸凸間もしくは凸部を超えて隣接する凹凹間のピッチは $200\mu\text{m}$ とした。凹部の列もしくは凸部の列と電極の長さ方向との角度 m' は30度であった。

【0051】

本実施例の場合も、高率放電特性およびサイクル寿命に優れ、実施例1と同様な特性が得られた。

【0052】

なお、同様なニッケル箔を電極基体の長尺方向又は長尺方向に対する直角方向に波型加工した基体（この場合は m' に相当する角度は、90度または0度である）を用いたニッケル極は、渦巻状加工時に活物質粉末などが剥離し、殆どが初期から活物質利用率が著しく低下した。

【0053】

本実施例より、凸部もしくは凹部の列は、少なくとも長尺方向と30～60度にすればロール加圧時の圧縮でもニッケル製電極基体の部分的または全体の過度な二次元化が防止でき、電極全体にニッケル基体が配されたままであることから

集電性に優れるためと考えられる。

【0054】

(実施例3)

導電性電極基体として、ニッケルを加工する際に元の厚いニッケル板の表裏両面にコバルト箔を貼り付けながら全体として圧延してニッケル箔への加工を施したものと導電性電極基体に用いた以外は、実施例1と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。なお、コバルト量はニッケルに対し0.5wt%とした。この場合は、基体表面で生ずるコバルト酸化物はニッケルのそれより電子伝導性に優れるため、実施例1に比べ、ほんの僅かであるが高率放電特性が改良された。

【0055】

(実施例4~9)

実施例4として、ニッケル箔の表面に貼り付けられるコバルト箔の替わりにカルシウムを貼り付けた以外は実施例3と同様にして円筒密閉形Ni/MH電池を作成した。また、実施例3におけるコバルト箔の替わりにチタン、銀、イットリウム、ランタニドまたは炭素を用い、それぞれ実施例5~9とした。各実施例における円筒密閉形Ni/MH電池のサイクル寿命と放電特性を調べたところ、サイクル寿命の改善や高率放電特性の改良に、若干の効果が認められた。

【0056】

(実施例10)

実施例1のニッケル箔表面を微細な凹凸を無数に有する粗面とすることにより、本実施例3に近いサイクル寿命や高率放電特性の向上が認められた。

【0057】

【発明の効果】

以上のように本発明による薄型ニッケル正極を採用すれば、高率放電特性、サイクル寿命及び信頼性に優れ、且つ低コストのNi/MH電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態によるニッケル正極の断面概略図。

【図2】本発明の一実施形態によるニッケル正極。A-Aの断面は図1に示した。

【図3】本発明の一実施形態による円筒密閉形Ni/MH電池（AAサイズ）。

【図4】本発明の一実施形態によるニッケル正極に使用したフープ状の電極基体。

【図5】（a）（b）は、凹凸加工のパターンの2例。

【図6】本発明の一実施形態によるニッケル正極のプレス加工工程。

【図7】活物質粉末などのペースト充填後の電極断面図。

【図8】本発明の一実施形態によるニッケル正極を用いた円筒密閉形Ni/MH電池（AAサイズ）の高率放電特性。

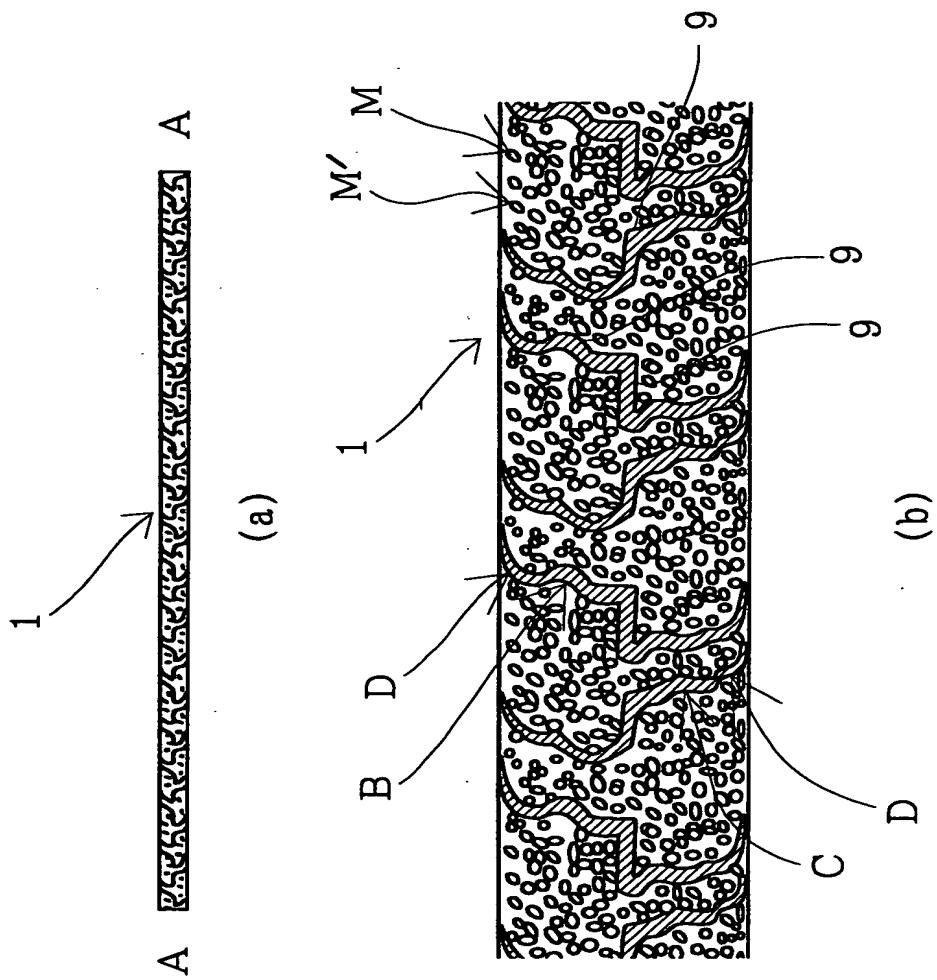
【図9】本発明の一実施形態によるニッケル正極を用いた円筒密閉形Ni/MH電池（AAサイズ）のサイクル寿命特性。

【符号の説明】

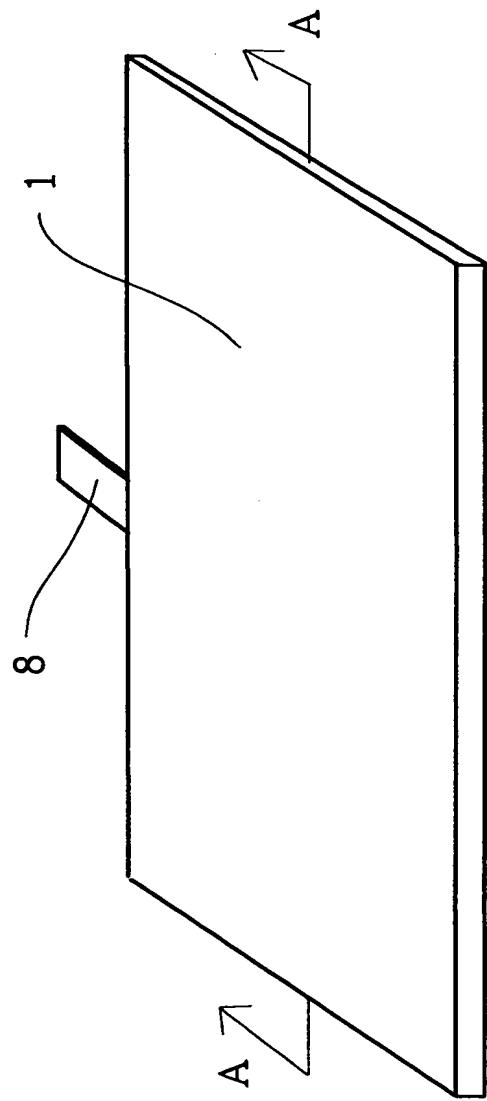
1 :	ニッケル正極	2 :	水素吸蔵合金負極
3 :	セパレータ	4 :	電槽
5 :	ガスケット	6 :	正極ターミナル
7 :	安全弁	8 :	正極リード端子
9 :	ニッケル製電極基体		
9' :	電極加工されていないニッケル製電極基体		
10 :	活物質を主とする混合粉末	11 :	空間部
12 :	無加工部		
B :	凸部	C :	凹部
D :	凹凸部の先端部	M, M7' :	基体から最も遠距離の混合粉末
S, S' :	小径のローラー	N, N' :	大径の加圧ローラー

【書類名】 図面

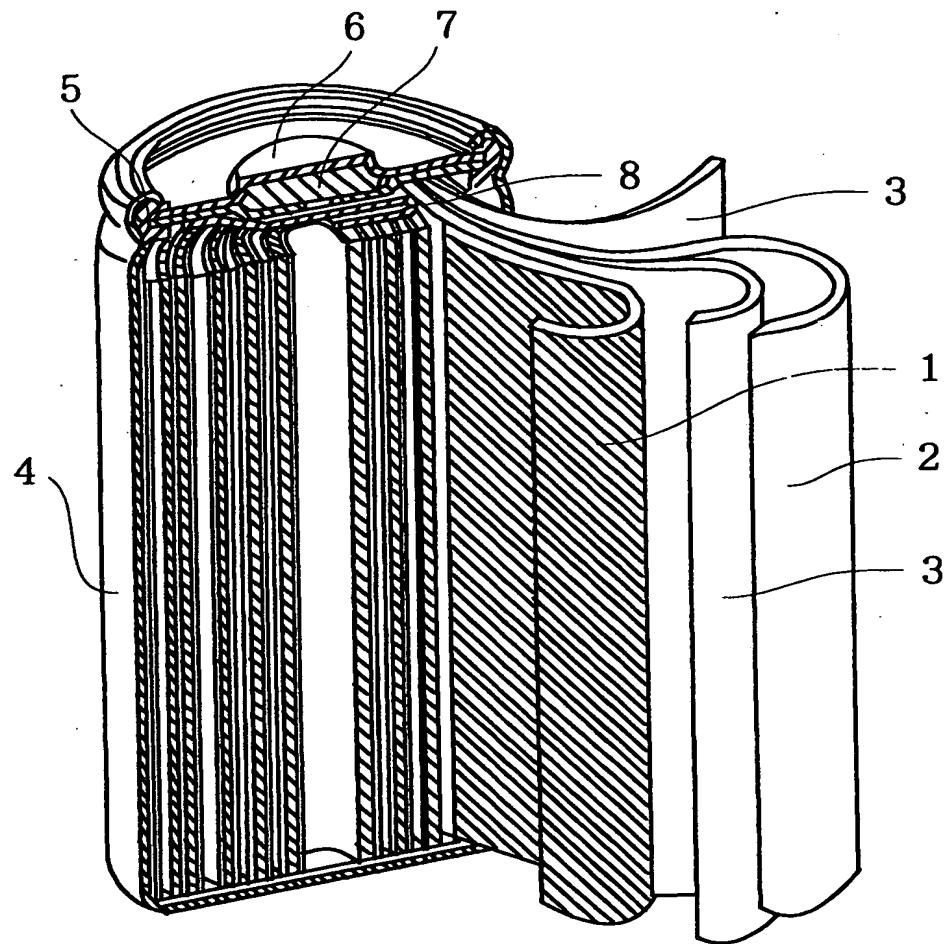
【図1】



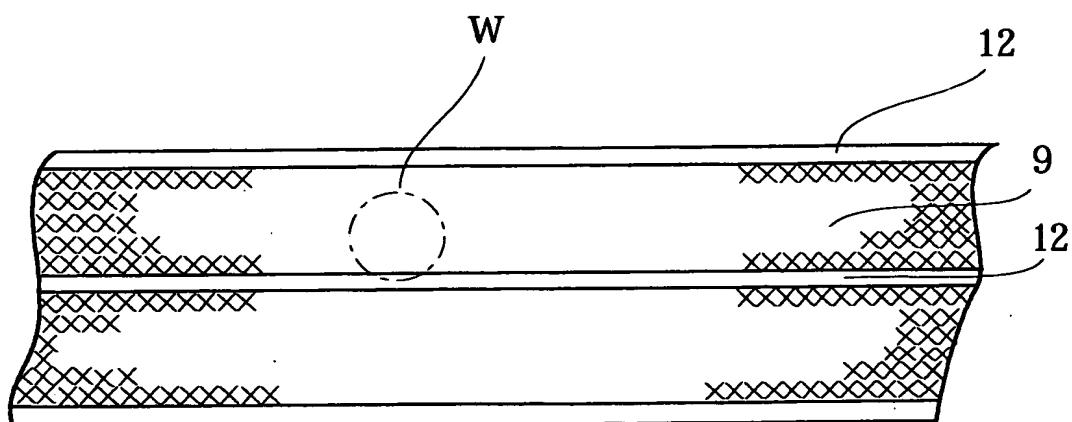
【図2】



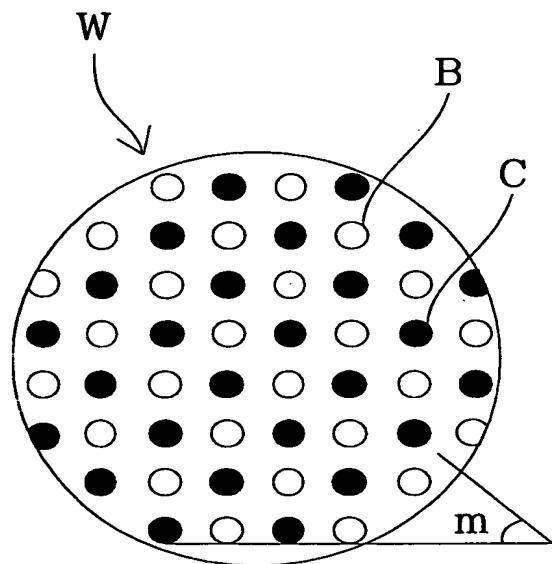
【図3】



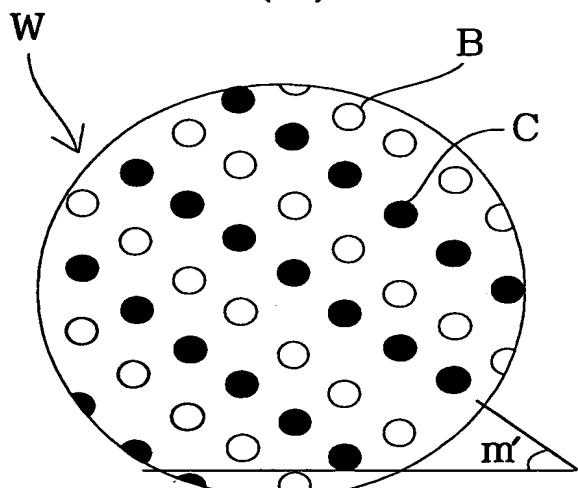
【図4】



【図5】

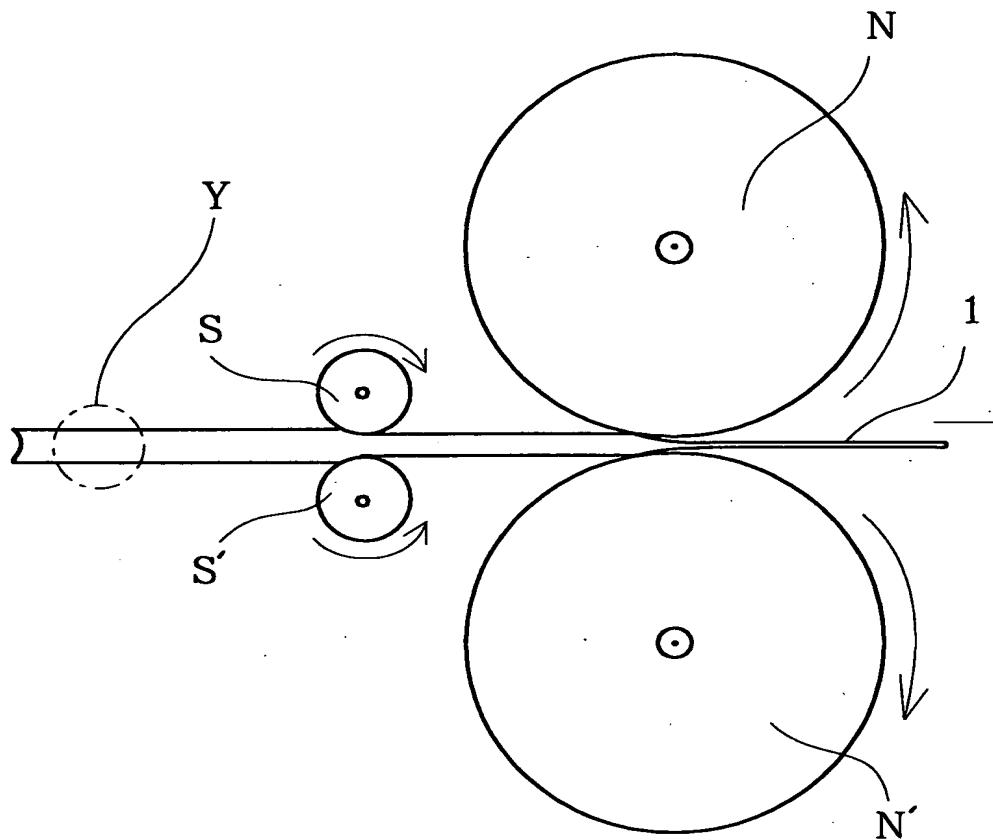


(a)

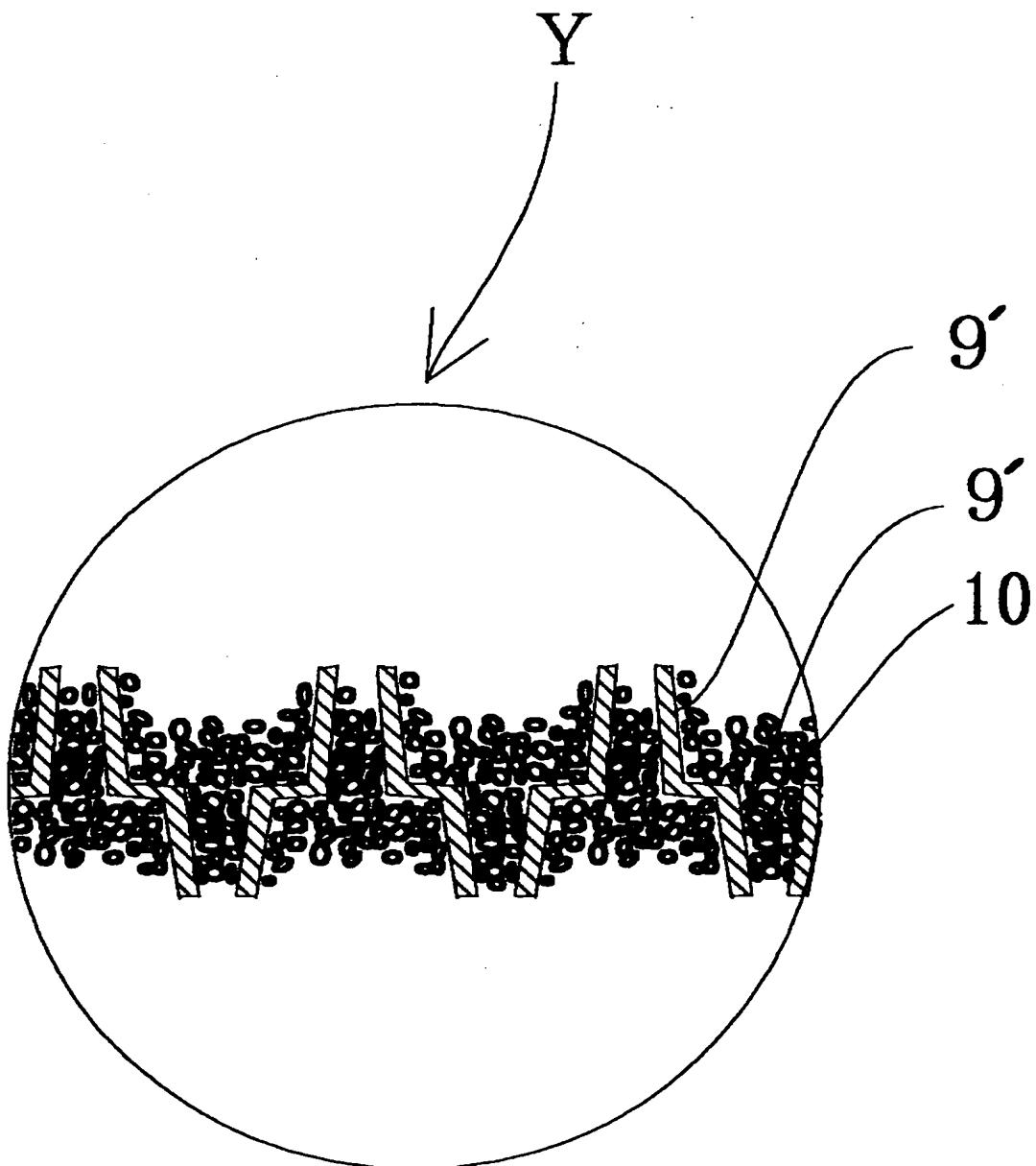


(b)

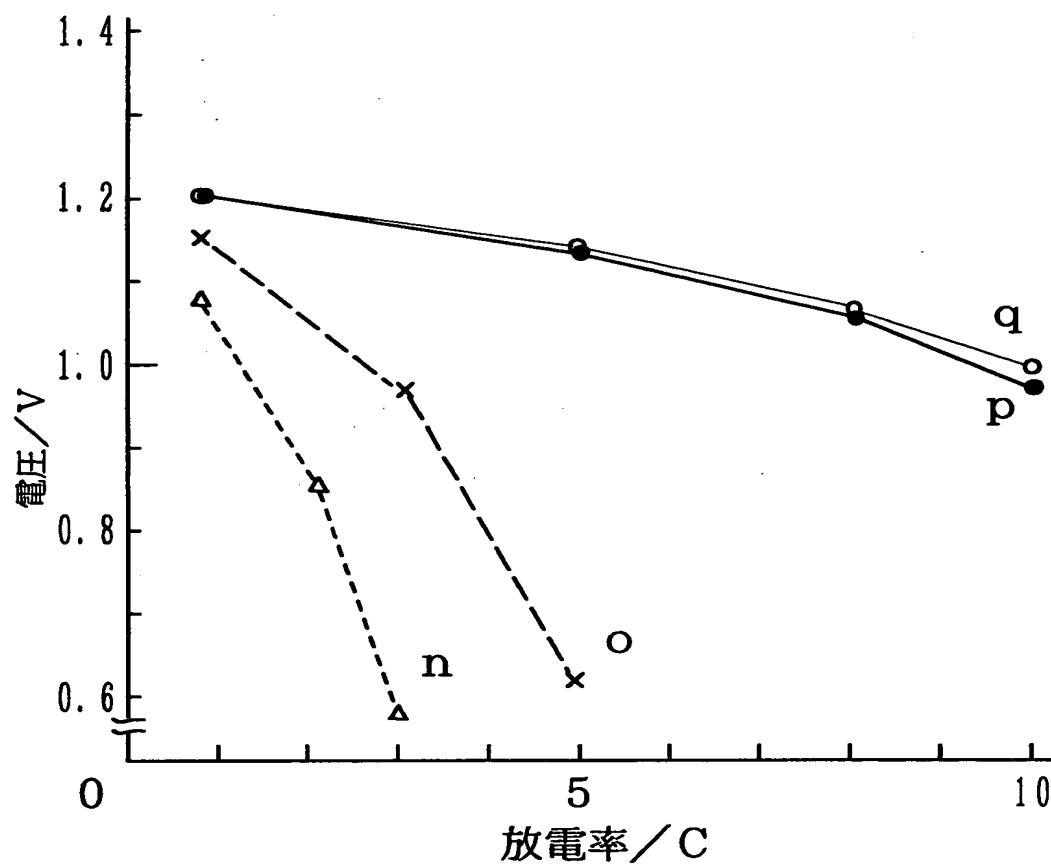
【図6】



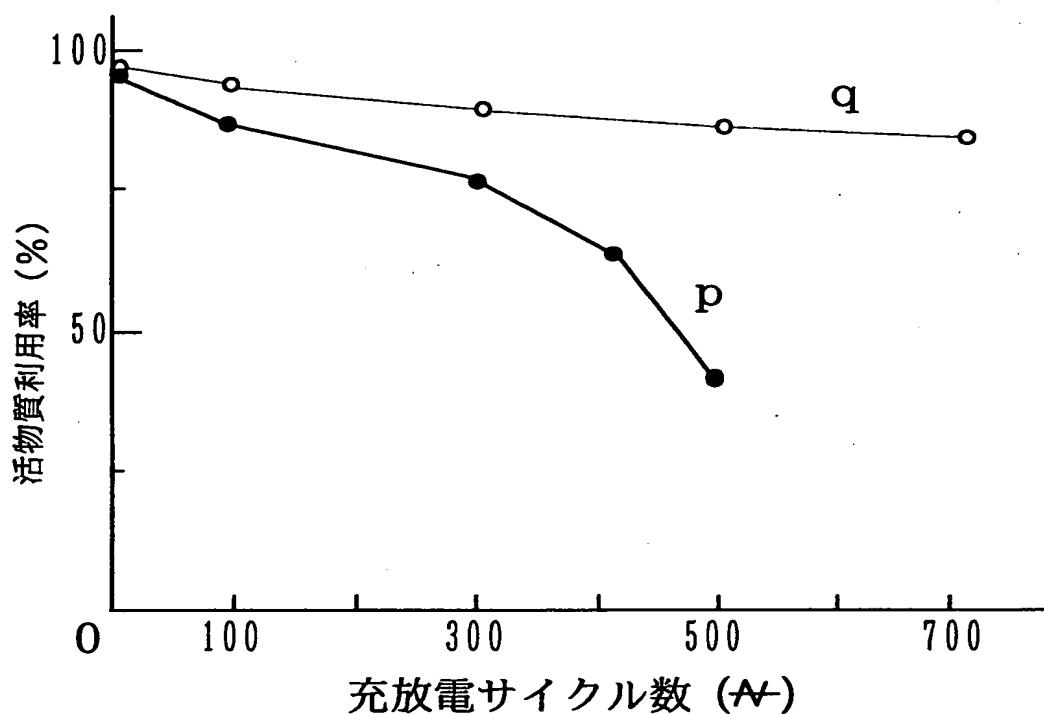
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼結式と3DM式電極の長所と同等の性能を有し、高率放電特性やサイクル寿命に優れ、且つ、軽量で低コストの電極とその製造法を提供すること。

【解決手段】 ニッケル箔に、凹凸部を機械的に加工して三次元化した電極基体9を作成し、これに活物質等を充填し、前記凹凸部を一方向に傾斜するように加圧加工した電極を作製する。この基体は、活物質粉末などの保持性に優れ、最も遠距離にある活物質粉末でも150μm以内に制御できることから、結果として、長寿命で充放電特性などに優れる、低コストで軽量の電極が得られる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005913]

1. 変更年月日 1990年 9月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

氏 名 三井物産株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [500407983]

1. 変更年月日 2000年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号

氏 名 松本 功